Studien über das Iridium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Fritz Lindner
aus Bamberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1909.

Bamberg.
W. Gärtners Buchdruckerei, Hoflief.
1909.

145

Studien über das Iridium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Fritz Lindner
aus Bamberg.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1909.

Bamberg.
W. Gärtners Buchdruckerei, Hoflief.
1909.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Einleitung.

Die Chemiker des 18. Jahrhunderts sahen alle im Platinsande vorkommenden Metalle, mit Ausnahme des Goldes, für Platin an, bis Collet-Descotils[1]) die Aufmerksamkeit auf zwei neue Stoffe lenkte, auf ein blaues Sublimat, welches er beim Glühen des Platins in Berührung mit der Luft erhielt, und auf den rotfärbenden Stoff im Platinsalmiak, welchen er der Gegenwart eines einzigen neuen, von ihm mit keinem besonderen Namen belegten Metalles zuschrieb.

Noch während Collet-Descotils mit seinen Versuchen beschäftigt war, unternahmen Foucroy und Vauquelin[2]), unterrichtet von dem Vorhaben Collet-Descotils, eine ähnliche Untersuchung und entdeckten dabei mehrere Eigenschaften des für neu gehaltenen Metalles, welches sie ptène nannten, warfen aber, wie Collet-Descotils, alle bis dahin unbekannten Begleiter des Platins hierin zusammen.

Wollaston[3]) entdeckte kurz darauf das Palladium und später das Rhodium, und zeigte, wie man diese Metalle aus dem in Königswasser auflöslichen Teil des Platinsandes erhalten könne.

Tennant[4]), welcher sich mit dem in Königswasser unlöslichen Teil des Platinerzes beschäftigte, entdeckte fast zu derselben Zeit, im Jahre 1802, das Iridium und

[1]) Ann. Chim. **48**, 153.
[2]) Ann. Chim. **48**, 177, **49** 188, 219 **50** 5.
[3]) Phil. Trans. **1804** 419, 426.
[4]) Phil. Trans. **1804** 412.

das Osmium, und nun sah man, dass es hauptsächlich diese Metalle gewesen waren, welche die von den französischen Chemikern bei ihren Versuchen beschriebenen Erscheinungen hervorgebracht hatten.

Wie aus Vorstehendem ersichtlich, sind also diese Metalle mit dem Platin aufs innigste vergesellschaftet, und damit steht im Einklange, dass man diese Metalle bis heute für sich allein niemals aufgefunden hat. Da es sich bei meinen Versuchen um das Studium des Iridiums handelt, möge von den andern fünf Platinmetallen weiterhin abgesehen sein und nur Iridium weiterhin besprochen werden.

Es kommt hauptsächlich als Osmiumiridium und als Platiniridium vor, und zwar ist das Verhältnis von Osmium zu Iridium und von Platin zu Iridium in beiden Fällen sehr wechselnd.

Das Vorkommen dieser Erze ist natürlich auch auf die Hauptfundorte des Platins beschränkt. Zuerst wurden die Erze in geringer Menge im goldhaltigen Sand amerikanischer Flüsse, erst später in bedeutenden Lagern und zwar in verschiedenen Distrikten des Uralgebirges entdeckt, welch letztere auch heute noch die grösste Ausbeute liefern. Weiterhin finden sich die Platinmetalle in Brasilien, Kalifornien, Borneo und Sumatra.

Es ist natürlich, dass bei dem innigen Zusammenhang der Platinmetalle die Reindarstellung der einzelnen Metalle mit grossen Schwierigkeiten und umständlichen Prozessen verbunden ist. Es würde jedoch zu weit führen, die Gewinnung und Trennung sämtlicher Platinmetalle an dieser Stelle zu schildern; ich will mich aus dem oben angegebenen Grunde darauf beschränken, die Gewinnung und Trennung des Iridiums aus den Platinerzen zu beschreiben.

Das Hauptmaterial zur Herstellung von Iridium bilden vor allen Dingen neben Osmiumiridium die unlöslichen Platinrückstände.

Zur vorläufigen Reinigung und Zerteilung werden entweder die in Platinrückständen oder im Osmiumiridium vorkommenden fremden Mineralien durch Schlämmen oder Zerreiben mit Wasser entfernt, oder man schmilzt nach Martius[1]) 300 bis 400 g Rückstände mit einem Teil Blei und eins bis zwei Teilen Bleioxyd im hessischen Tiegel bei Rotglut eine halbe Stunde lang, und behandelt dann die Schmelze mit verdünnter Salpetersäure und hierauf mit Königswasser. Osmiumiridium bleibt hiebei zurück und wird durch ein feines Seidensieb abgesiebt.

Sind die Rückstände in pulveriger Form vorhanden oder sind Erze direkt aufzuschliessen, so schmilzt man mit trockener Soda und behandelt die Schmelze mit heissem Wasser. Osmium und Ruthenium werden schon zum grössten Teile vor dem eigentlichen Aufschliessen durch gelindes Glühen von Osmiumiridium in einem durch Kalilauge oder Schwefelsäure getrockneten und von organischen Substanzen befreiten Sauerstoffstrom entfernt. Der gleiche Prozess kann durch direktes Schmelzen mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat oder durch Erhitzen mit acht bis zehn Teilen Zink auf Rotglut und Weiterbehandeln des Regulus mit Salzsäure bewerkstelligt werden.

Zum eigentlichen Aufschliessen schmilzt man fein gepulvertes Osmiumiridium oder die Rückstände wiederholt mit Kaliumnitrat in einer Porzellanretorte, zieht dann jedesmal mit Wasser, hierauf mit Salzsäure aus und destilliert beide Flüssigkeiten mit Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser. Wollaston[2]) schmilzt die Rückstände mit Kaliumhydroxyd im Silbertiegel und extrahiert das Reaktionsprodukt mit Wasser, dann mit

[1]) Ann. **107**, 360.
[2]) Phil. Trans. **1804**, 4, 19.

Salzsäure; dann wird der Rückstand nochmals mit Kaliumhydroxyd geschmolzen.

Frémy[1]) giesst die mit Kaliumnitrat aus dem Rückstande erhaltene Schmelze aus; destilliert die zerkleinerte Masse mit Salpetersäure, behandelt den Rückstand mit Wasser und löst ihn dann in Salzsäure. Osmium und Iridium werden aus dieser Lösung als Ammoniumchlorosalze gefällt.

Ein anderes Verfahren beruht auf dem Schmelzen mit Schwefel und Soda.

Zur Reingewinnung sind zahlreiche Verfahren ausgearbeitet worden, von denen die folgenden kurz angeführt sein mögen.

1) Osmiumiridium wird mit verknistertem Kochsalz in einem weiten und langen Glasrohr unter Anwendung eines feuchten Chlorstromes zum schwachen Glühen erhitzt, wobei Osmiumtetroxyd verflüchtigt und kondensiert wird. Wenn man weiter den Röhreninhalt mit Wasser behandelt, lösen sich die Natriumchlorosalze von Iridium, Osmium, Rhodium, Platin, Palladium und Ruthenium. Die Lösung wird filtriert und in der Siedehitze mit einem starken Schwefelwasserstoffstrom behandelt. Mit Leichtigkeit werden Platin, Palladium, Rhodium und Osmium gefällt, während Ruthenium erst nach einiger Zeit und Iridium erst nach lange Zeit fortgesetztem Einleiten des Schwefelwasserstoffs, das heisst nach vollständiger Reduktion zu Iridichlorid ($IrCl_3$) abgeschieden werden. Man unterbricht den Schwefelwasserstoffstrom in dem Augenblicke, in welchem sich auf den schwarzen Sulfiden hellorangegelb gefärbtes Iridiumsulfid auszuscheiden beginnt. Die abgeschiedenen Sulfide werden abfiltriert, die Filtrate eingedampft, und die Rückstände durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigt. Schon nach der zweiten Krystallisation erhält man ganz reines

[1]) Compt. reud. **18**, 144.

Natriumhexachloroirideat ($Na_2 Ir Cl_6 + 24 H_2 0$), aus dem durch Zusatz von Ammoniumchlorid unter gleichzeitigem Einleiten von Chlor reines Ammoniumhexachloroirideat gewonnen wird.

2) Bei einem anderen Verfahren schmilzt man ein Gemenge von einem Teil Kaliumhydroxyd und einem Teile Kaliumchlorat im Eisentiegel und gibt drei Teile Osmiumiridium hinzu. Aus der erkalteten Schmelze löst Wasser bei gelindem Erwärmen Osmium und Ruthenium, während der Rückstand aus schwarzblau gefärbtem, Iridium enthaltenden Pulver und nicht zersetztem Osmiumiridium besteht. Letzteres wird durch wiederholte Anwendung des vorhergehenden Schmelzprozesses entfernt; das erhaltene schwarze Pulver destilliert man im Luftstrom und dampft das Destillat ein. Das sich ausscheidende Kaliumhexachloroirideat wird mit Ammoniumchlorid, und das Platin aus dem so erhaltenen Ammoniumhexachloroirideat durch Erwärmen mit zwei Teilen Wasser und Schwefelwasserstoffwasser entfernt. Durch Oxydation mit Salpetersäure geht das Iridium wieder in das Tetrachlorid über, und nach nochmaligem Reduzieren mit Schwefelwasserstoff und Zusatz von etwas Ammoniumchlorid wird Ammoniumhexachloroirideat in grossen Säulen und vollständig rein erhalten.

3) Durch Rösten wird der grösste Teil von Osmium und Ruthenium verflüchtigt. Der Rückstand wird mit vier Teilen Kaliumnitrat geschmolzen, dann mit Königswasser und hierauf mit Wasser behandelt. Das Endprodukt ist ein Gemenge von Iridechlorid und Kaliumhexachloroirideat.

4) Nach Gibbs[1]) werden 90 g gereinigtes und gepulvertes Erz oder Platinrückstände mit 180 g Kaliumnitrat, 90 g Kaliumhydroxyd im Silbertiegel eine bis eineinhalb Stunden bei starker Rotglut geschmolzen.

[1]) Am. J. sci. (Sill.) **31**, 68.

Die Schmelze wird von dem nicht zersetzten Material abgegossen, nach dem Erkalten und Zerkleinern mit 14 Liter Wasser bis zur Auflösung geschüttelt und im Dunkeln stehen gelassen, bis sie sich geklärt hat. Der pulverige, schwarze Bodensatz wird wie oben mit Kaliumnitrat und Kaliumhydroxyd geschmolzen und wie unter 2) weiterbehandelt. Die Schmelze kann auch nach dem Zerkleinern mit alkalihaltigem Wasser gekocht werden, wodurch Kaliumperosmiat zu Kaliumosmiat, das Kaliumruthenat zu unlöslichem Hydroxyd reduziert werden. Die erhaltenen schwarzen Oxyde destilliert man mit starker Salzsäure, verdampft den Retorteninhalt zur Trockene, löst den Rückstand in Wasser und dampft die Flüssigkeit wiederholt mit Salzsäure ein. Man versetzt nun mit kaltgesättigter Kaliumchloridlösung in reichlichem Überschuss und behandelt die sich abscheidenden Kaliumchlorosalze des Iridiums, Rhodiums, Rutheniums und Platins nach einer der folgenden Methoden:

a) Die Chlorosalze werden fein zerrieben, mit vier bis fünf Teilen Wasser unter Zusatz von Natriumnitrit und Natriumhydroxyd mit Soda gekocht. Beim Erkalten scheidet sich aus der Lösung wenig Iridium enthaltendes Platinchlorosalz ab. Nach dem Abfiltrieren desselben wird das Filtrat nochmals mit Natriumnitrit gekocht und Natriumsulfid im Überschuss zugesetzt. Das Filtrat enthält nun nur mehr Iridium in Form des Nitritosalzes, durch Kochen mit Salzsäure wird das letztere in das Chlorid übergeführt und nach Zusatz von Ammoniumchlorid zur Trockene eingedampft. Schliesslich reinigt man das erhaltene Ammoniumchlorosalz durch Umkrystallisieren aus Wasser.

b) Die gepulverten Chlorosalze werden mit gerade so viel Natriumnitrit versetzt, als notwendig ist, um Iridechlorid zu Iridichlorid zu reduzieren, dann

wird die Lösung mit Soda neutralisiert und gekocht. Nach dem Erkalten filtriert man, wäscht den Rückstand mit möglichst wenig Wasser aus und fügt zum Filtrate Luteokobaltchloridlösung hinzu, bis sich der ledergelb gefärbte und sich schnell absetzende Niederschlag nicht mehr vermehrt. Letzterer wird filtriert und erst mit siedendem Wasser, hierauf mit siedender Salzsäure ausgewaschen. Der Niederschlag, bestehend aus einem Gemenge von $Ir\,Cl_3.\,[12\,N\,H_3\,2\,Co]\,Cl_3$. und $Rh\,Cl_3\,[12\,N\,H_3.\,2\,Co]\,Cl_3$ wird mit Kalilauge gekocht, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Das abgeschiedene schwarze Pulver löst sich leicht in Salzsäure. Man dampft die Lösung ein und entzieht dem Rückstand Kobaltochlorid durch kochenden absoluten Alkohol. Die im Rückstand befindlichen Metalle Iridium und Rhodium werden nach a) von einander getrennt.

5) Weiter besteht ein Verfahren darin, dass man das gereinigte und mit Hilfe von Zink gepulverte Erz mit drei Teilen Baryumperoxyd und mit einem Teil Baryumnitrat oder mit letzterem allein eine Stunde lang auf die Temperatur des schmelzenden Silbers erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird fein gepulvert, mit Salpetersäure behandelt und mit der zur Fällung des Baryums notwendigen Menge Schwefelsäure versetzt. Das Filtrat von Baryumsulfat dampft man mit überschüssiger Salzsäure und Ammoniumchlorid bei 60° ein. Der Rückstand wird wiederholt mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung behandelt, wobei man schliesslich ein etwas Ruthenium enthaltendes Ammoniumhexachloroirideat erhält. Nach dem Glühen und Reduzieren durch Wasserstoff werden die Gemenge der keine Legierung bildenden Metalle mit Kaliumhydroxyd und Kaliumnitrat geschmolzen, der jetzt bleibende Rückstand wird im Kohlentiegel auf

Weissglut erhitzt und schliesslich vor dem Knallgasgebläse geschmolzen.

6) Platinrückstände werden mit drei Teilen eines Gemenges von gleichen Teilen Kaliumnitrat und Soda bei lebhafter Rotglut geschmolzen; zunächst zieht man die erkaltete Masse mit Wasser aus, behandelt sie dann mit Königswasser, dampft die klare Lösung ein, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und leitet in die so entstehende Flüssigkeit bei ungefähr 70° Schwefelwasserstoff ein. Die Sulfide werden mit Schwefelsäure erwärmt, bis die Entwicklung von Schwefeldioxyd aufgehört hat und nach dem Auswaschen in Königswasser gelöst. Die mit konzentrierter Ammoniumchloridlösung versetzte und stark eingeengte Lösung bleibt mehrere Tage stehen; man wäscht den erhaltenen Niederschlag mit verdünnter Ammoniumchloridlösung aus. Wird nun Wasser hinzugegeben, so geht Rutheniumchlorosalz in Lösung, während der Rückstand aus Ammoniumhexachloroirideat und -platineat besteht und nun mit Schwefelwasserstoff weiter behandelt werden kann.

7) Wird Osmiumiridium bei Gegenwart von Natronlauge der Elektrolyse unterworfen, so erhält man nach kurzer Zeit eine tieforangegelb gefärbte Lösung von Natriumosmieat und -rutheneat. Das übrig bleibende Osmiumiridium liefert mit Königswasser eine grüne, viel Iridium enthaltende Lösung. Nach Abscheidung des Rhodiums entfernt man die überschüssige Schwefelsäure und glüht stark in einem hessischen Tiegel, wobei Iridioxyd ($Ir_2 O_3$) und Natriumsulfat gebildet werden.

8) Man glüht rohes Iridioxyd im Kohlentiegel, wäscht es dann mit kochendem Wasser aus und erhitzt den getrockneten Rückstand mit Schwefelsäure. Durch Behandeln mit Königswasser wird Platin und etwas Rhodium beseitigt; der Rest des letzteren Metalls lässt sich, wenn auch schwierig, durch Schmelzen mit primärem Kaliumsulfat entfernen.

9) Platinrückstände werden unter Zusatz von Zinkchlorid mit zwanzig bis dreissig Teilen Zink längere Zeit geschmolzen und durch Eingiessen in kaltes Wasser granuliert. Das Zink wird durch Salzsäure entfernt, und der Rückstand nach dem Vermischen mit dem gleichen Gewicht Kochsalz im feuchten Chlorstrome geglüht. Den das Iridium und einen Teil des Osmium enthaltenden Rückstand löst man in Wasser. Die von dem Unlöslichen abgegossene Flüssigkeit wird mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt, worauf man durch Zusatz von Kaliumchlorid den grössten Teil des Iridiums als krystallinisches schwarzes Kaliumchlorosalz erhalten kann; die Mutterlauge wird mit Soda zur Trockene eingedampft, der Rückstand stark geglüht und mit Wasser behandelt. Die zurückbleibende Iridiumverbindung wird mit primärem Kaliumsulfat erhitzt und mit Wasser ausgelaugt.

10) Das fünfte Verfahren ist von Deville und Debray[1]) etwas modifiziert worden, indem Osmiumiridium in üblicher Weise mit Zink geschmolzen, mit Baryumnitrat geglüht und nach dem Erkalten mit Wasser behandelt wird. Den aus Iridioxyd und Baryumosmiat bestehenden Rückstand kocht man mit Salpetersäure, wobei sich das äusserst giftigte Osmiumtetroxyd verflüchtigt. Aus der roten Lösung fällt Baryumhydroxyd Iridioxyd. Man löst dasselbe in Königswasser und fällt mit Ammoniumchlorid Ammoniumhexachloroirideat aus. Letzteres wird mit Kaliumnitrat geglüht und mit Wasser ausgelaugt. Der Rückstand wird mit Blei geschmolzen, worauf sich beim Erkalten Iridium krystallinisch ausscheidet.

11) Zur Reduktion des nach 1) gewonnenen Iridechlorids lässt sich auch Kaliumcyanid verwenden. Wenn

[1]) Compt. reud. 78, 1502.

man einen Überschuss hievon vermeidet, so geht keine Spur Platinechlorid in lösliches Platinochlorid oder -Cyanid über.

12) Endlich kann die Trennung der einzelnen Platinmetalle durch Darstellung der Baryumcyanatosalze ebenfalls erreicht werden, da das entsprechende Platinsalz sich von dem entsprechenden Iridiumsalz durch seine grössere Löslichkeit in Wasser trennen lässt.

Ausgangsmaterial.

Die Hauptaufgabe für meine vorliegende Untersuchung bestand darin, zu untersuchen, auf welchem Wege in relativ kürzester Zeit ein chemisch reines lösliches Iridiumpräparat dargestellt werden könne, da meine Arbeit als Voruntersuchung für eine in Angriff genommene Atomgewichtsbestimmung des Iridiums ausgeführt wurde.

Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines, pulverförmiges Iridium, das von der Firma W. C. Heraeus in Hanau für Herrn Professor Dr. A. Gutbier zu Atomgewichtsbestimmungen besonders dargestellt und mit grosser Sorgfalt gereinigt worden war.

Die Untersuchung dieses Materials hat Herr Professor Dr. A. Gutbier persönlich ausgeführt. Er wird über die Resultate dieser Prüfung an anderer Stelle selbst berichten. Ich habe hier nur mitzuteilen, dass chemisch reines Metall zur Verfügung stand.

Methoden zum Aufschliessen des Iridiums.

A) Aufschliessen mit Chlor im Chlorstrome.

Da das Iridium nur dann von Königswasser aufgelöst wird, wenn es mit anderen Metallen hauptsächlich mit Platin zusammengeschmolzen ist und auch dann nur in geringer Menge, so hat Vauquelin[1]) das Iridium zuerst in das Oxyd übergeführt und dieses durch Glühen mit Kaliumhydroxyd in lösliche Form gebracht.

Berzelius[2]) jedoch erkannte diese Methode als sehr umständlich und ersann eine neue Aufschliessungsart, indem er fein gepulvertes Metall sorgfältig mit Kalium- oder Natriumchlorid vermengte und diese innige Mischung bei anfangender Glühhitze einem Strome von Chlorgas aussetzte.

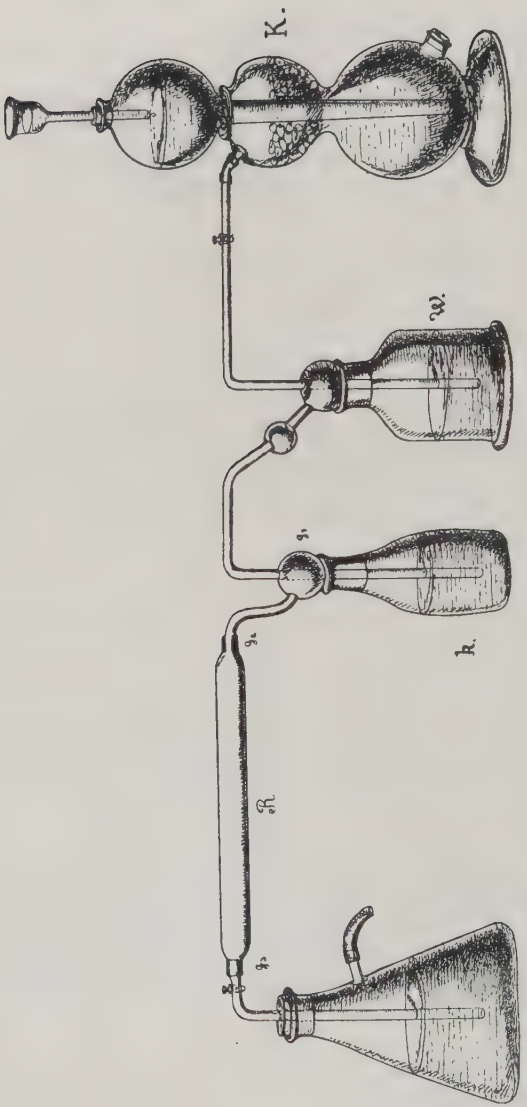
Anlässlich einer Atomgewichtsbestimmung des Iridiums beschreibt Seubert[3]) die Herstellung von Natriumhexachloroirideat wie folgt:

„Man schliesst 75 g Iridium mit 240 g Natriumchlorid in einer Operation auf und erhält eine stark zusammengesinterte, sehr vollständig aufgeschlossene graue Masse, die sich in Wasser mit schwarzbrauner Farbe löste.“

Wir arbeiteten nun in der Weise, dass wir das Iridium im Gemenge mit Alkalichloriden in kleinen Mengen in Meissner Porzellanschiffchen in dem nebenstehend gezeichneten Apparate der Einwirkung von Chlorgas aussetzten.

---

[1]) Ann. Chim. **89**, 228, 234.
[2]) Pogg. **13**, 468.
[3]) Ber. **11**, 1767.



Figur 1.

Im Kippschen Apparate K wurde Chlor aus Chlorkalk und Salzsäure entwickelt und durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche W geleitet. Hierauf passierte das Gas das mit einem sehr guten Glasschliff versehene und ebenfalls mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Kölbchen K. Daran schloss sich ein schwer schmelzbares Glasrohr, das an seinen beiden Enden mit Glasschliffen G_2 und G_3 versehen war und so luftdicht mit dem Apparate verbunden werden konnte. An das Glasrohr war noch ein Erlenmeyerkolben angeschlossen, um etwa flüchtige Iridiumverbindungen aufzufangen. Durch einen Gummischlauch konnte aus diesem Gefässe nicht absorbiertes Chlor ins Freie entweichen.

Das Aufschliessen im Glasrohre hat vor dem Verfahren Seubert's, der in Glaskolben arbeitet, erstens den Vorteil, dass man ein vollständig reines Salz erhält, und dann den andern, dass man das Fortschreiten des Prozesses viel besser beobachten kann.

Was nun die Ausführung betrifft, so wurden drei Teile ganz reines Natriumchlorid mit einem Teil Iridium in einer kleinen Achatreibschale innig vermengt. Verschiedene Versuche hatten nämlich gezeigt, dass man am besten die beiden Substanzen im Verhältnis von drei zu eins anwendet. Das fein pulverisierte Gemenge wurde in grosse Meissner Porzellanschiffchen gebracht und in das Glasrohr eingeschoben. Hierauf wurde mit einem Bunsenbrenner langsam angeheizt und ein schwacher Chlorstrom hindurchgeschickt. Allmählich wurde stärker erhitzt und an Stelle des Bunsenbrenners ein Teklubrenner verwendet, zugleich wurden grössere Mengen Chlorgas hindurchgeleitet.

Nach und nach konnte man ein Zusammensintern der Masse bemerken, und nach etwa einstündigem Erhitzen schmolz das Gemenge. Wie aus einer schwachen Rotfärbung der im Erlenmeyerkolben befindlichen Natron-

lauge zu schliessen war, verflüchtigten sich geringe Spuren des Iridiumsalzes mit dem Chlor. Die Geschwindigkeit und Vollständigkeit waren hauptsächlich von der Feinheit des Gemenges, von der Einhaltung des Mischungsverhältnisses, drei Teile Kochsalz und ein Teil Iridium, sowie von der richtigen Temperatur abhängig.

Die schwarze Schmelze wurde nach dem Erkalten aus dem Porzellanschiffchen herausgebracht und in Wasser gelöst. Das Salz löste sich bereits in geringen Mengen Wasser unter Zurücklassung einer Spur von unaufgeschlossenem Iridium mit Leichtigkeit auf. Die Lösung zeigte eine prächtige purpurrote Farbe. Um Reduktion zu vermeiden wurde eine kleine Menge Salzsäure zur Lösung gegeben.

Das gelöste Reaktionsprodukt wurde nun von geringen Mengen nicht angegriffenem Iridiums abfiltriert, dann mit Chlorgas gesättigt und mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Ammoniumchlorid vermischt. Dies erfolgte in dem nebenstehend gezeichneten Apparate.

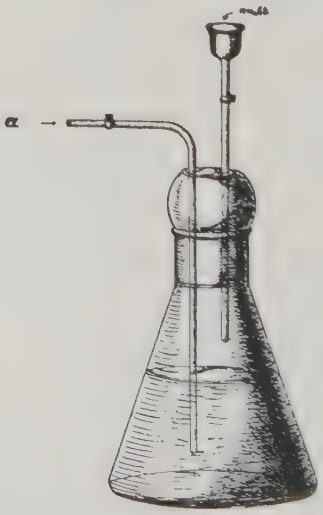


Fig 2.

Der Erlenmeyerkolben trug eine eingeschliffene Glasglocke; in die Glocke führte ein Einleitungsrohr für Chlorgas, sowie ein Trichterrohr für Ammoniumchloridlösung.

Schon nach kurzem Einleiten schieden sich kleine schwarze, glitzernde Kryställchen ab, die sich am Boden des Gefässes sammelten; später nahm die Lösung eine hellrote und endlich eine gelbe Farbe an, dadurch war bewiesen, dass die Abscheidung nun vollständig war.

Das in vorzüglicher Ausbeute abgeschiedene Ammoniumsalz wurde filtriert und zweimal aus wenig Salzsäure enthaltendem heissen Wasser umkrystallisiert; während man einige Blasen Chlor in das Filtrat einleitete.

Das getrocknete Salz konnte nun zur Darstellung von Iridechlorid verwendet werden. Zu diesem Zweck wurde das Ammoniumhexachloroirideat wieder in Wasser gelöst, und zwar waren hiezu bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 150 Teile Lösungsmittel notwendig. Vauquelin[1]) dagegen berichtet, dass sich in 20 Teilen Wasser 1 Teil des Salzes löse, während Rimbach und Korten[2]) finden, dass 100 Teile Wasser bei 14. 4° C. 0,699 Teile Ammoniumhexachloroirideat aufnehmen. Die Löslichkeit steigt proportional der Temperatur. Rimbach und Korten haben hiefür die Formel $p = 0{,}680 + 0{,}0004\ t\ (t - 10)$ aufgestellt.

Das Salz war also in der Kälte ziemlich schwer löslich und deshalb konnten immer nur verhältnismässig kleine Mengen zersetzt werden. Die Zersetzung erfolgte durch gasförmiges Chlor, doch musste beim Einleiten dieses Gases die Lösung abgekühlt werden, um die Bildung von Chlorstickstoffen, vor denen bereits Berzelius[3]) warnt, zu vermeiden.

[1]) Ann. Chim. **89**, 228, 234.
[2]) Z. anorg. Chem. **1907**. 406.
[3]) Pogg. **1828**, 468, 208.

Die Temperatur durfte also + 4° C. nicht überschreiten. Nach ziemlich langem etwa einstündigem Chloreinleiten zeigte sich die Zersetzung des Salzes durch Entstehung milchiger Blasen an der Oberfläche der Lösung an, zugleich wurde dieselbe immer zähflüssiger und schied dunkelrotbraune zerfliessliche Kryställchen ab.

Die ganze Masse wurde nun in einen Destillationskolben gebracht, das Ableitungsrohr dieses Kolbens mit einem zweiten Destillationskolben verbunden, und das Rohr dieses letzteren mit der Wasserluftpumpe in Verbindung gebracht. Man setzte den einfachen Apparat in ein Wasserbad, destillierte bei einem Druck von 12 bis 15 mm und einer Temperatur von 35 bis 40° Wasser und Salzsäure ab.

Ein Überschreiten der Temperaturgrenze von 40° hat Zersetzen des Iridechlorids zur Folge. Die Destillation ging unter diesen Umständen naturgemäss nur langsam vor sich und nahm gewöhnlich zwei Tage in Anspruch. Der aus wenigen Kubikcentimetern bestehende Rückstand wurde schliesslich in einem evakuierten Exsikator über reinstem Calciumoxyd der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Das Iridechlorid wurde so als glänzende, tiefbraun gefärbte, krystallinische Masse erhalten, die sehr hygroskopisch, an der Luft zu einer Brom ähnlichen, schweren Flüssigkeit zerfliesst und von mässig verdünnter Salzsäure glatt gelöst wird. Die hiebei entstehende klare und recht gut haltbare Flüssigkeit ist spezifisch ziemlich schwer; sie ist tiefbraunrot gefärbt und nimmt beim Verdünnen mit viel Wasser eine gelbe Farbe an. Vor der Verwendung des Iridechlorids wurde dasselbe noch filtriert, da sich zeigte, dass kleine Mengen dieses Salzes trotz strenger Einhaltung der Temperaturgrenzen zersetzt waren, es scheint also, dass die Zersetzung schon unter 40° beginnt.

B) Aufschliessen mit Brom im Bromstrome.

Um zu den analogen Bromoverbindungen zu gelangen, wurden verschiedene Versuche gemacht, Iridium mit Kalium — oder Natriumbromid im Bromstrome aufzuschliessen.

Es wurde also ein Teil Iridium mit drei Teilen Kaliumbromid in einer Achatreibschale innig vermischt, und dieses Gemenge in einem Glasrohre in kleinen Porzellanschiffchen auf Rotglut erhitzt, und Brom, aus flüssigem Brom durch Destillation erhalten, darüber geleitet. Die Masse sinterte nach etwa vierstündigem Erhitzen nur zusammen, ohne zu schmelzen. Beim Behandeln mit Wasser und Bromwasserstoff schien eine Spur davon gelöst, da eine schwach violette Färbung auftrat. Diese verschwand jedoch nach längerem Stehen.

Der Versuch wurde in gleicher Weise nur mit einer Anderung des Gemisches, indem wir auf einen Teil Iridium fünf Teile Kaliumbromid verwandten, wiederholt. Diesmal schmolz die Masse bei Rotglut vollständig, und es wurde beim Behandeln mit Wasser und Bromwasserstoff eine violette Lösung erhalten, die sich jedoch auch sehr bald unter Abscheidung von Iridium zersetzte.

Der Versuch wurde nun in der Weise umgeändert, dass wir Iridium mit Natriumbromid im feuchten Bromstrome (Brom im Kohlensäurestrom übergetrieben) erhitzten. Die Substanz schmolz zwar, doch konnte mit Bromwasserstoff keine Lösung erhalten werden.

Alle Versuche, die auch noch mit anderen Mischungsverhältnissen ausgeführt wurden, führten zu keinem befriedigenden Resultat.

Über Hexachloroirideate.

A) Allgemeiner Teil.

Bereits von Vauquelin[1]) wurde Kaliumhexachloroirideat aus Iridechlorid und Kaliumchlorid erhalten. Später stellte Berzelius[2]) diese Verbindung durch Erhitzen von feinst verteilten Iridium und Kaliumchlorid im Chlorstrome her, um damit Atomgewichtsbestimmungen auszuführen. K. Seubert[3]) hat die Verbindung aus Natriumhexachloroirideat, das ebenfalls zuerst von Berzelius dargestellt worden war, gewonnen. Aus Iridechlorid bezw. Natriumhexachloroirideat und Ammoniumchlorid erhielten Vauquelin, sowie Descotils[4]) und K. Seubert Ammoniumhexachloroirideat. Dieses Salz ist kürzlich von E. Rimbach und F. Korten[5]), die auch Rubidiumhexachloroirideat herstellten, erneut untersucht worden.

Von Doppelsalzen des Iridechlorids mit Chlorhydraten organischer Basen sind bisher nur vier beschrieben worden und zwar die Hexachloroirideate des Mono-, Di- und Trimethylammoniums von Vincent[6]) und das entsprechende Pyridiniumsalz von E. Rimbach und F. Korten.

B) Allgemeine Darstellungsmethoden für Hexachloroirideate.

Die bisher schon bekannten Alkalihexachloroirideate wurden neu hergestellt und nochmals untersucht und ausserdem neu das bisher noch nicht beschriebene Caesiumsalz.

---

[1]) Ann. Chim. **88**, 234; **89**, 150 225; **90**, 250.
[2]) Pogg. **13**, 435, 537; **15**, 208.
[3]) Ber. **11**, 1707.
[4]) Ann. Chim. **48**, 153.
[5]) Z. anorg. Chem. **52**, 406.
[6]) Bull. Soc. Chim. [2] 43, 154.

Diese Alkalisalze werden entweder durch Fällung von Natriumhexachloroiridcat mit den betreffenden Alkalichloriden oder durch direkte Synthese aus Iridechlorid und Alkalichlorid erhalten. Letzteres Verfahren wurde angewendet, da die so gewonnenen Verbindungen schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus heisser verdünnter Salzsäure, in die man zweckmässig während des Erkaltens einige Blasen von Chlor einleitet, analysenrein erhalten werden.

Erfolgt die Bildung der Doppelsalze bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man dunkelrot gefärbte, ziemlich schwere Pulver, die beim Auswaschen leicht durchs Filter gehen, also äusserst fein verteilt sind. Die aus heissen Lösungen der Komponenten sich ausscheidenden Produkte sind dagegen tiefschwarzrot bis grünlichschwarz gefärbt, bilden direkt etwas grössere lebhaft lichtbrechende Krystalle und lassen sich daher weit besser behandeln. In feinzerriebenem Zustande stellen alle diese Verbindungen tiefrot gefärbte Pulver dar.

Die Alkalihexachloroirideate lösen sich nur langsam in kaltem, schneller in heissem Wasser; ebenso werden sie von zehnprozentiger Salzsäure in der Kälte nur schwierig, in der Siedehitze aber in so befriedigender Menge aufgenommen, dass man sie aus dieser Säure vorteilhaft umkrystallisieren kann. Die Lösungen sind im konzentrierten Zustande tiefbraunrot gefärbt und nehmen beim Verdünnen mit viel Wasser eine rein gelbe Farbe an. Alkohol vermag die Produkte nicht zu lösen.

Eine unangenehme Eigenschaft der Alkalihexachloroirideate mit Ausnahme des Ammoniumsalzes ist die, dass sie Spuren von Wasser äusserst hartnäckig zurückhalten, selbst wenn die Salze zu einem ausserordentlich feinen Pulver zerrieben, tage- und wochenlang im evakuierten Exsikator aufbewahrt werden. Diese Spuren von Wasser werden von den gepulverten Substanzen

erst abgegeben, wenn man die Produkte bis auf die Zersetzungstemperatur erhitzt. K. Seubert hat aus diesem Grunde Kaliumhexachloroirideat, das ihm zu Atomgewichtsbestimmungen diente, im Chlorstrome erhitzt.

Im Anschlusse hieran haben wir eine grössere Anzahl von Doppelsalzen des Iridechlorids mit Chlorhydraten organischer Basen dargestellt.

Diese Verbindungen scheiden sich beim Vermischen der gelösten Komponenten meist augenblicklich in Form von prachtvoll gefärbten, stark lichtbrechenden Krystallen, die das Licht mit roter Farbe durchlassen, ab und können durch Umkrystallisieren aus heisser etwa zehnprozentiger Salzsäure leicht in analysenreinem Zustande erhalten werden. Bei langsam erfolgendem Abkühlen werden oft grössere Krystallaggregate erhalten. Auch diese Chlorosalze liefern wie die Alkalihexachloroirideate beim Zerreiben rotgefärbte Pulver.

Die Anlagerungsverbindungen lösen sich in Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zu rotbraun gefärbten Flüssigkeiten, die beim Verdünnen eine gelbe Farbe annehmen; ihre Lösung in zehnprozentiger Salzsäure zeigt die gleichen Eigenschaften. Sie sind in absolutem Alkohol selbst bei Siedehitze ausserordentlich schwer löslich, doch genügen wenige Tropfen von Wasser, bezw. verdünnter Salzsäure, um den Alkohol gelb zu färben.

Herr Professor Dr. H. Lenk hatte die Güte, alle Verbindungen krystallographisch zu untersuchen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Analytischer Teil.

Die Analyse der aus Salzsäure umkrystallisierten, feinst pulverisierten und lufttrockenen Verbindungen wurde in folgender Weise ausgeführt.

Die Substanz wurde in ein bis zur Gewichtskonstanz ausgeglühtes Porzellanschiffchen eingewogen, dieses in ein Glasrohr gebracht und im Wasserstoffstrome zuerst mit einem kleinen Brenner und später mit einem Teklubrenner erhitzt, bis kein Sublimat mehr entstand. Das Anheizen musste sehr vorsichtig geschehen, da viele organische Salze hiebei die unangenehme Eigenschaft hatten, aus dem Schiffchen teilweise herauszuspringen, besonders wenn sie nicht genügend fein pulverisiert waren. Man verfährt daher am besten so, dass man die Verbindungen zunächst im heissen Wasserstoffstrom zersetzt und sie dann erst direkt mit der Flamme erhitzt.

Nach dem Erkalten wurde das Schiffchen aus dem Reduktionsrohr herausgenommen und in dem mit Schwalbenschwanz versehenen grossen Teklubrenner an der Luft erhitzt, um den Kohlenstoff der organischen Verbindungen quantitativ zu verbrennen. Darnach wurde das Schiffchen wieder in das Reduktionsrohr übergeführt, nochmals im Wasserstoffstrome erhitzt und endlich im absolut sauerstofffreien Kohlendioxydstrom dem Abkühlen überlassen.

Das letztere geschah, um die Aufnahme von Wasserstoff durch das äusserst fein verteilte Iridium unmöglich zu machen. Zu diesem Zweck wurde eine gabelförmige Gaszuleitungsröhre verwendet, die sowohl mit dem Wasserstoffentwickler, als auch mit dem Kohlendioxydentwickler in Verbindung stand, und die es ermöglichte, den Wasserstoffstrom abzustellen und reines Kohlendioxyd über das Iridium zu leiten, ohne dass das Metall dabei mit der Luft in Berührung kam. Das aus den Analysen erhaltene Iridium bildete eine graue schwammige Masse.

Die Stickstoffbestimmungen wurden nach der bekannten Methode von Dumas ausgeführt.

Experimenteller Teil.

Nachdem über die Bereitung der Analysensubstanz im theoretischen Teil schon das Notwendige gesagt worden ist, beschränke ich mich hier auf eine kurze Beschreibung der erhaltenen Produkte und Angabe der Analysenresultate.

I. Ammoniumhexachloroirideat.

$(N H_4)_2 Ir Cl_6$.

Dieses Salz wurde aus der Lösung des Natriumhexachloroirideats mit konzentrierter wässriger Lösung von Ammoniumchlorid gefällt. Der Niederschlag, der sofort ausfiel, zeigte tief schwarze Farbe. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurden stark lichtbrechende, kleine schwarzrote Oktaeder erhalten. Beim Zerreiben dieses Salzes erhält man ein tiefrot gefärbtes Pulver, das nicht die geringste Spur Wasser zurückhält.

1) 0,1432 g Substanz ergaben 0,0630 g = 43,99 % Ir.
2) 0,2006 g „ „ 0,0881 g = 43,92 % „
3) 0,1870 g „ „ 0,0822 g = 43,95 % „
Berechnet für $N_2 H_8 Ir Cl_6$ . . . . 43,70 % „

II. Kaliumhexachloroirideat.

$K_2 Ir Cl_6$.

Durch Fällung einer heissen Lösung von Iridechlorid mit einer gleichfalls heissen Lösung von Kaliumchlorid wurde dieses Salz erhalten. Es fiel in Form von regulären Oktaedern aus, die stark lichtbrechend und tiefschwarzrot gefärbt waren. Das pulverisierte Salz hält Wasser hartnäckig zurück.

1) 0,1052 g Substanz ergaben 0,0422 g = 40,11 % Ir.
2) 0,1330 g „ „ 0,0529 g = 39,77 % „
Berechnet für $K_2 Ir Cl_6$ . . . . . 39,89 % „

III. Rubidiumhexachloroirideat.

$Rb_2\ Ir\ Cl_6$.

Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur eine Lösung von Rubidiumchlorid auf gelöstes Iridechlorid einwirken lässt, so erhält man dieses Salz in Form eines tiefrot gefärbten mikrokrystallinischen Niederschlags. Wird jedoch die Fällung in der Wärme ausgeführt, so gewinnt man grünlich-schwarz gefärbte stark lichtbrechende reguläre Oktaeder. Diese Verbindung lässt sich sehr leicht aus heisser verdünnter Salzsäure umkrystallisieren, ohne sich zu zersetzen und behält dieselbe grünlich-schwarze Farbe bei. Pulverisiert hält dieses Salz geringe Mengen Wasser zurück; es musste deshalb vor dem Analysieren ziemlich lange getrocknet werden.

1) 0,1882 g Substanz ergaben 0,0626 g = 33,26 % Ir.
2) 0,1988 g „ „ 0,0660 g = 33,19 % „
Berechnet für $Rb_2\ Ir\ Cl_6$ . . . . . 33,48 % „

IV. Caesiumhexachloroirideat.

$Cs_2\ Ir\ Cl_6$.

Eine Lösung von Iridechlorid gab mit Caesiumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur versetzt einen sehr feinkrystallinischen Niederschlag von Caesiumhexachloroirideat. Während man hiebei das Salz mit roter Farbe bekommt, zeigt sich beim Fällen in heissen Lösungen ein tiefbraunrot bis grünlich schwarz gefärbter Niederschlag, der unter dem Mikroskop reguläre Oktaeder erkennen liess. Die Farbenabstufung von dunkelbraun bis grünlichschwarz ist hiebei von der Konzentration der angewandten Flüssigkeiten abhängig. Auch dieses Salz lässt sich aus heisser verdünnter Salzsäure unzersetzt umkrystallisieren, und zwar zeigen die Krystalle die gleiche grünlichschwarze Farbe. Auch diese Ver-

bindung hält in Pulverform Spuren von Wasser energisch zurück.

1) 0,2251 g Substanz ergaben 0,0642 g = 28,52 % Ir.
2) 0,2470 g „ „ 0,0704 g = 28,50 % „
Berechnet für $Cs_2 Ir Cl_6$ . . . . . 28,75 % „

V. Monomethylammoniumhexachloroirideat.

$(CH_3 NH_3)_2 Ir Cl_6$.

Um dieses Salz zu erhalten, wurde eine salzsaure Lösung von Iridechlorid bei gewöhnlicher Temperatur mit Monomethylammoniumchlorid versetzt. Fast augenblicklich schied sich ein dunkelrotbrauner, stark lichtbrechender, krystallinischer Niederschlag aus. Beim Fällen in der Siedehitze geht die Reaktion viel langsamer vor sich, erst nach längerer Zeit scheidet sich das Salz ab. Die Verbindung wurde mehrmals aus verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisiert, ohne dass sich hiebei die Farbe der Substanz änderte. Unter dem Mikroskope konnte man prächtige, hexagonale Platten und Tafeln erkennen, die das Licht mit schön roter Farbe durchscheinen liessen.

1) 0,1685 g Substanz ergaben 0,0680 g = 40,36 % Ir
2) 0,0894 g „ „ 0,0363 g = 40,61 % „
3) 0,1260 g „ „ 0,0508 g = 40,32 % „
4) 0,0608 g „ „ 3,5 mm N (17 ° und 716 mm) = 6,38 % N.

Berechnet für $C_2 H_{12} N_2 Ir Cl_6$ 41,08 % Ir und 5,96 % N.

VI. Dimethylammoniumhexachloroirideat.

$[(CH_3)_2 NH_2]_2 Ir Cl_6$.

Wird eine salzsaure Lösung von Iridechlorid mit Dimethylammoniumchlorid versetzt, so fällt dieses Salz sofort in Form von rotbraunen Nadeln aus. Bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus heisser verdünnter Salz-

säure verfilzten die Krystallnadeln stark. Bei dem Betrachten unter dem Mikroskope konnte man sie als dem rhombischen Systeme angehörige Spiesse erkennen, die das Licht stark brechen.

1) 0,0665 g Substanz ergaben 0,0264 g = 39,69 % Ir.
2) 0,1000 g „ „ 0,0391 g = 39,10 % „
Berechnet für $C_4 H_{16} N_2 Ir Cl_6$ . . . 38,77 % „

VII. Trimethylammoniumhexachloroirideat.

$[(C H_3)_3 N H]_2 Ir Cl_6$.

Dieses Salz wurde durch Fällen von Iridechlorid mit Trimethylammoniumchlorid erhalten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünnter heisser Salzsäure wurden prachtvoll rotgefärbte Tafeln ausgeschieden die sich unter dem Mikroskop als dem rhombischen System angehörig erweisen. Sie waren stark lichtbrechend und reflektierten das Licht mit grüner Farbe.

1) 0,0747 g Substanz ergaben 0,0272 g = 36,41 % Ir.
2) 0,1076 g „ „ 0,0393 g = 36,52 % „
Berechnet für $C_6 H_{20} N_2 Ir Cl_6$ . . . 36,71 % „

VII. Monoaethylammoniumhexachloroirideat.

$(C_2 H_5 N H_3)_2 Ir Cl_6$.

Iridechlorid und Äthylammoniumchlorid scheiden in Lösung zusammengebracht sofort einen stark lichtbrechenden krystallinischen Niederschlag aus, der beim Umkrystallisieren dunkelrotbraun gefärbte, hexagonale Krystalle liefert. In grösseren Aggregaten erscheint das Chlorsalz in Form von Blättchen, die aber unter dem Mikroskope die Krystallstruktur deutlich erkennen lassen.

1) 0,0772 g Substanz ergaben 0,0296 g = 38,34 % Ir.
2) 0,0600 g „ „ 0,0231 g = 38,50 % „
Berechnet für $C_4 H_{16} N_2 Ir Cl_6$ . . . 38,77 % „

IX. Diäthylammoniumhexachloroirideat.

$[(C_2H_5)_2NH_2]_2IrCl_6$.

Die beim Vermischen der Komponenten sich augenblicklich abscheidenden Krystalle werden durch Umkrystallisieren in stark lichtbrechenden prächtig rotgefärbten und das Licht mit grüner Farbe reflektierenden, rhombischen Platten erhalten. Bei langsam erfolgendem Auskrystallisieren aus verdünnten Lösungen werden leicht grosse, gut ausgebildete Krystalle erhalten.

1) 0,0974 g Substanz ergaben 0,0335 g = 34,40 % Ir.
2) 0,1137 g „ „ 0,0394 g = 34,65 % „
Berechnet für $C_8H_{24}N_2IrCl_6$ . . . 34,85 % „

X. Triäthylammoniumhexachloroirideat.

$[(C_2H_5)_3NH]_2IrCl_6$.

Die Verbindung schied sich erst beim Einengen der Lösungen von Iridechlorid und Triäthylammoniumchlorid in Form eines prächtig krystallisierenden Niederschlags ab, der in verdünnter Salzsäure sehr leicht löslich war. Nach dem Umkrystallisieren lagen dunkelrot gefärbte, stark lichtbrechende und das Licht mit grüner Farbe reflektierende, rhombische, spiessähnliche Krystalle vor. Aus stärker verdünnten Lösungen werden grössere Aggregate in Form rotbraun gefärbter Blättchen erhalten, die unter dem Mikroskope die Krystallstruktur deutlich erkennen und das Licht mit braunroter Farbe durchscheinen lassen.

0,0799 g Substanz ergaben 0,0251 g = 31,42 % Ir.
Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2IrCl_6$ . . . 31,65 % „

XI Propylammoniumhexachloroirideat.

$[C_3H_7NH_3]_2IrCl_6$.

Dieses Chlorsalz scheidet sich augenblicklich in Form eines krystallinischen Niederschlags ab, wenn man

die salzsaure Lösung von Iridechlorid mit Propylammoniumchlorid zusammenbringt. Beim Umkrystallisieren aus verdünnter heisser Salzsäure erhält man sehr dunkle, fast schwarz gefärbte lichtbrechende Krystalle. Bei der mikroskopischen Untersuchung erwiesen sich dieselben als opake reguläre Kryställchen, die hauptsächlich Oktaeder-, Würfel- und Rhombendodekanderformen zeigten; auch waren schiefe und rechtwinklige Durchkreuzungszwillinge erkennbar. Manche Krystalle waren tafelig verzerrt; sehr selten waren nelkenbraun durchscheinende Individuen zu beobachten.

1) 0,0952 g Substanz ergaben 0,0349 g = 36,66 % Ir.
2) 0,1290 g „ „ 0,0471 g = 36,51 % „
Berechnet für $C_6H_{20}N_2IrCl_6$ . . . 36,71 % „

XII. Iso-Propylammoniumhexachloroirideat.

$[C_3H_7NH_3]_2IrCl_6$.

Das Produkt scheidet sich, wie das normale Propylaminderivat ebenfalls sofort aus, wenn man die Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur auf einander einwirken lässt. Der krystallinische Niederschlag liefert beim Umkrystallisieren dicke, rotbraun gefärbte, stark lichtbrechende Spiesse, bezw. dünne, das Licht mit rotbrauner Farbe durchlassende, kreuzweise übereinander liegende Nadeln. Unter dem Mikroskope erkannte man kleine gipsähnliche Kryställchen von monoklinen Habitus, die auch gipsähnlich verzwillingt waren; bei einzelnen dunkelrot durchscheinenden war schwacher Dichroismus vorhanden. Das Maximum der Absorption war quer zur Längserstreckung; nur mit Hilfe der Gipsblättchen mit dem Rot I. Ordnung war Doppelbrechung erkennbar.

0,1244 g Substanz ergaben 0,0458 g = 36,81 % Ir.
Berechnet für $C_6H_{20}N_2IrCl_6$ . . . 36,71 % „

XIII. Dipropylammoniumhexachloroirideat.

$[(C_3H_7)_2NH_2]_2IrCl_6$.

Dieses Salz erhält man, wenn man die Lösungen von Iridechlorid und normalen Dipropylammoniumchlorid zusammenbringt, und zwar scheidet sich hiebei bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach ein glitzender krystallinischer Niederschlag ab. Die Reinigung dieses Niederschlages bietet aber Schwierigkeiten, da das Chlorosalz fast die gleiche Löslichkeit wie Dipropylammoniumchlorid besitzt und daher, wenn man berechnete Mengen der Komponenten miteinander reagieren lässt, mit dem Chlorhydrat der Base verunreinigt ist. Von diesem kann es nur durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Iridechlorid enthaltener Salzsäure befreit werden. Die braunroten Krystalle wurden mikroskopisch untersucht und zeigten bis dreiviertel Millimeter große Krystallkörner, die völlig unregelmäßig ausgebildet waren und mit grüner Farbe durchschienen. Einzelne ganz kleine Individuen hatten monoklinen Habitus (häufige Formen: Protoprisma, Protopyramide). Ferner konnte man schiefe Auslöschung zur Prismenkante, starke Lichtbrechung und lebhafte Doppelbrechung bemerken.

0,1820 g Substanz ergaben 8,4 ccm N (17° u. 720 mm) = 5,15 % N.

Berechnet für $C_{12}H_{32}N_2IrCl_6$ . . . . 4,59 % „

XIV. Butylammoniumhexachloroirideat.

$[C_4H_9NH_3]_2IrCl_6$.

Man erhält dieses Doppelsalz, wenn man eine salzsaure Lösung von Iridechlorid mit Butylammoniumchlorid versetzt. Der glitzernde krystallinische Niederschlag kann aus verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisiert werden und erscheint dann in Form von braunrot gefärbten, stark lichtbrechenden Tafeln und Platten. Die Krystalluntersuchung ergab braunrote, Eisenglanz

ähnliche Blättchen von regelmässigen, sechsseitigen Prismen. Der Winkel beträgt 120° oder nur eine sehr geringe Abweichung hievon. Doppelbrechung konnte mit dem Gipsblättchen nachgewiesen werden. Das Krystallsystem konnte nicht genau festgestellt werden, doch kann es sich nur um das hexagonale oder rhombische System handeln.

0,1202 g Substanz ergaben 0,0420 g = 34,94 % Ir.
Berechnet für $C_8 H_{24} N_2 Ir Cl_6$ . . . 34,85 % „

XV. Iso-Butylammoniumhexachloroirideat.

$[C_4 H_9 NH_3]_2 Ir Cl_6$.

Wenn man die beiden Komponenten zusammenbrachte, erhielt man sofort einen krystallinischen, glitzernden Niederschlag. Beim Umkrystallisieren schiessen aus verdünnter Salzsäure rotbraun gefärbte, grosse, stark lichtbrechende Blättchen an. Aus stark verdünnten Lösungen scheiden sich nach und nach ebenso gefärbte breite Nadeln und derbe Spiesse aus.

Die Krystalle wurden mikroskopisch untersucht, dabei konnte man langgestreckte Täfelchen wahrnehmen, die sechsseitig umgrenzt und braunrot gefärbt waren; auch knieförmige Zwillinge (ungefähr unter 120°) konnten bemerkt werden. Die Krystalle gehörten wahrscheinlich dem rhombischen System an. Die Doppelbrechung war genau so wie bei den Krystallen des normalen Salzes.

1) 0,1032 g Substanz ergaben 0,0357 g = 34,59 % Ir.
2) 0,0833 g „ „ 0,0289 g = 34,69 % „
Berechnet für $C_8 H_{24} N_2 Ir Cl_6$ . . . . 34,85 % „

XVI. Äthylendiammoniumhexachloroirideat.

$[C_2 H_4 N_2 H_6] Ir Cl_6$.

Wenn man Iridechlorid mit Äthylendiammoniumchlorid reagieren lässt, so scheidet sich selbst bei grösserer Verdünnung ein tiefdunkel gefärbter, prächtig glitzernder,

krystallinischer Niederschlag aus, der aus viel heißer, verdünnter Salzsäure in schwarz gefärbten, stark lichtbrechenden, aber das Licht nur in dünnen Schichten durchlassenden Platten erhalten wird.

Unter dem Mikroskope stellen sich diese als winzige, würfelartige, opake, sehr scharf ausgebildete Kryställchen dar; die diagonale Streifung auf einer Fläche, sowie die der Dicke stets etwas nachstehende Höhe lassen die rhombische Kombination von Basis mit Prisma (nahezu 90°) vermuten. An etwas größeren verzerrten Krystallen konnte auch die rhombische Kombination von Basis, Prisma und Makrodoma bemerkt werden.

1) 0,1678 g Substanz ergaben 0,0689 g = 41,07 % Ir.
2) 0,2071 g „ „ 0,0864 g = 41,72 % „
Berechnet für $C_2 H_{10} N_2 Ir Cl_6$ . . . . 41,26 % „

XVII. Propylendiammoniumhexachloroirideat.

$[C_3 H_6 N_2 H_6] Ir Cl_6$.

Diese Verbindung ist viel schwerer löslich, als die übrigen Chlorosalze, und wird daher ebenfalls selbst aus sehr stark verdünnten Lösungen der beiden Bestandteile noch als krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Nach dem Umkrystallisieren bildete das Produkt sehr dunkle, fast schwarz gefärbte, lichtbrechende Platten, die sich, wenn sie aus sehr stark verdünnter Salzsäure langsam auskrystallisieren, leicht zu größeren Krystallaggregaten vereinigen. Die Krystalle zeigen ähnliche Kombinationen, wie die des vorigen Salzes, nur sind sie mehr nach der Basis entwickelt.

1) 0,1088 g Substanz ergaben 0,0435 g = 30,98 % Ir.
2) 0,1167 g „ „ 0,0465 g = 39,84 % „
Berechnet für $C_3 H_{12} N_2 Ir Cl_6$ . . . . 40,07 % „

XVIII. Pyridiniumhexachloroirideat.

$[C_5 H_5 NH]_2 Ir Cl_6$.

Dieses Chlorosalz ist bereits von E. Rimbach und F. Korten aus gemischten wässerigen Lösungen

von Iridechlorid und Pyridiniumchlorid nach einiger Zeit in Gestalt schwarz gefärbter Nadeln erhalten worden, die nach dem Trocknen über Schwefesäure einen Stich ins Grüne zeigten.

Da bei der Darstellung dieser Salze immer in einer salzsauren Lösung von Iridechlorid gearbeitet wurde, so wurde auf Zusatz von Pyridiniumchloridlösung augenblicklich eine braunrot gefärbte, krystallinische Abscheidung erhalten. Nach dem Umkrystallisieren aus heisser verdünnter Salzsäure lagen lange und braunrot gefärbte Nadeln vor, die sich bei der Betrachtung unter dem Mikroskope als tafelige zum Teil säulige Krystalle von monoklinen oder rhombischen Habitus erwiesen.

1) 0,1632 g Substanz ergaben 0,0556 g = 34,06 % Ir.
2) 0,1551 g „ „ 0,0529 g = 34,10 % „
Berechnet für $C_{10} H_{12} N_2 Ir Cl_6$ . . . . 34,12 % „

XIX. a-Picoliniumhexachloroirideat.

$[C_5 H_4 CH_3 NH]_2 Ir Cl_6$.

Auch beim Zusammenbringen von a-Picoliniumchlorid und Iridechlorid bildete sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag, der aus verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisiert in prachtvoll rot gefärbten, das Licht mit grüner Farbe reflektierenden dicken Spiessen und breiten Nadeln erhalten wird.

Unter dem Mikroskope konnte man langgestreckte tafelige Krystalle von barytähnlicher Ausbildung (Kombination von Basis, Makrodoma und Brachydoma) bemerken, die lebhafte Doppelbrechung und gerade Auslöschung zeigten. Bei langsam erfolgenden Auskrystallisieren vereinigen sie sich leicht zu grösseren Aggregaten.

1) 0,1299 g Substanz ergaben 0,0419 g = 32,26 % Ir.
2) 0,1176 g „ „ 0,0380 g = 32,31 % „
Berechnet für $C_{12} H_{16} N_2 Ir Cl_6$ . . . . 32,50 % „

XX. Chinoliniumhexachloroirideat.

$[C_9 H_7 NH]_2 Ir Cl_6$.

Bei der Einwirkung von Chinoliniumchlorid auf Iridechlorid scheidet sich sofort eine rot gefärbte, aber schleimige Masse aus, die sich nur schlecht filtrieren lässt und selbst in heisser Salzsäure recht schwer löslich ist. Man erhält nach nochmaligem Umkrystallisieren zarte und kleine, lichtbrechende rotbraun gefärbte Nadeln.

Die krystallographische Untersuchung ergab schwarze, opake, metallisch schimmernde Prismen von monoklinem Habitus.

0,0621 g Substanz ergaben 0,0181 g = 29,15 % Ir.
Berechnet für $C_{18} H_{16} N_2 Ir Cl_6$ . . . 28,99 % „

XXI. Benzylammoniumhexachloroirideat.

$[C_6 H_5 CH_2 NH_3]_2 Ir Cl_6$.

Wenn man Benzylammoniumchlorid mit Iridechlorid zusammenbringt, so erhält man einen krystallinischen Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure schwer löst. Durch Umkrystallisieren erhält man prachtvoll rot bis braunrot gefärbte, lichtbrechende Nädelchen, die sich bei langsam erfolgenden Auskrystallisieren leicht zu grösseren Aggregaten vereinigen und dem hexagonalen oder rhombischen System angehören.

1) 0,1156 g Substanz ergaben 0,0365 g = 31,57 % Ir.
2) 0,0654 g „ „ 0,0204 g = 31,19 % „
Berechnet für $C_{14} H_{20} N_2 Ir Cl_6$ . . . 31,04 % „

XXII. Dibenzylammoniumhexachloroirideat.

$[(C_6 H_5 CH_2)_2 NH_2]_2 Ir Cl_6$

Wenn man salzsaures Iridechlorid mit Dibenzylammoniumchlorid versetzt, scheidet sich augenblicklich das Salz in Form eines krystallinischen Niederschlags ab, der nach dem Umkrystallisieren aus heisser verdünnter

Salzsäure kleine, braunrot gefärbte, lichtbrechende Nadeln darstellt.

Die krystallographische Untersuchung ergab metallisch schimmernde Prismen von rhombischem Habitus.

0,0555 g Substanz ergaben 0,0135 g = 24,32 % Ir.
Berechnet für $C_{28} H_{32} N_2 Ir Cl_6$ . . . 24,08 % „

XXIII. Benzyläthylammoniumhexachloroirideat.

$[C_6 H_4 C H_2 N H C_2 H_5 H]_2 Ir Cl_6$.

Beim Zusammenbringen der beiden Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur scheidet sich dieses Salz sofort in Form eines krystallinischen glitzernden Niederschlags ab. Dieser kann aus verdünnter heisser Salzsäure umkrystallisiert und so in rotbraun gefärbten, stark lichtbrechenden, verfilzten Nädelchen oder kurzen Spiessen, bezw. in braunrot gefärbten breiten und zentimeterlangen Nadeln erhalten werden. Die Krystalle sind rhombische Prismen.

1) 0,0636 g Substanz ergaben 0,0181 g = 28,49 % Ir.
2) 0,1445 g „ „ 5,6 ccm N = 4,40 % N
(33° und 823 mm).
Berechnet für $C_{18} H_{28} N_2 Ir Cl_6$ . . . 28,47 % Ir.
4,13 % N.

Die Resultate meiner Versuche habe ich in den folgenden Tabellen noch einmal übersichtlich zusammengestellt.

I. Alkalihexachloroirideate.

Zusammensetzung der Verbindung	Farbe	Krystallform	Sonstige Bemerkungen
$(NH_4)_2 Ir Cl_6$	schwarz; nach Umkrystallisieren schwarzrot	regulär (Oktaeder)	stark lichtbrechend
$K_2 Ir Cl_6$	tiefschwarzrot	„ „	„ „
$Rb_2 Ir Cl_6$	tiefrot; nach Umkristallisieren grünlichschwarz	„ „	„ „
$Cs_2 Ir Cl_6$	rot; nach Umkrystallisieren grünlichschwarz	„ „	„ „

II. Organische Ammoniumhexachloroirideate.

Zusammensetzung der Verbindung	Farbe	Krystallform	Sonstige Bemerkungen
$[CH_3 NH_3] Ir Cl_6$	dunkelrotbraun	hexagonal	rot durchscheinend
$[(CH_3)_2 NH_2]_2 Ir Cl_6$	rotbraun	rhombisch	—
$[(CH_3)_3 NH]_2 Ir Cl_6$	rot	„	reflektiert das Licht mit grüner Farbe
$[C_2 H_5 NH_3]_2 Ir Cl_6$	dunkelrotbraun	hexagonal	—
$[(C_2 H_5)_2 NH_2]_2 Ir Cl_6$	rot	rhombisch	reflektiert das Licht mit grüner Farbe
$[(C_2 H_5)_3 NH]_2 Ir Cl_6$	dunkelrot	„	lässt das Licht braunrot durchscheinen
$[C_3 H_7 NH_3]_2 Ir Cl_6$	fast schwarz	regulär (Zwillinge)	nelkenbraun durchscheinend
i-$[C_3 H_7 NH_3]_2 Ir Cl_6$	rotbraun	monoklin (gipsähnl. Zwillinge)	Dichroismus, Doppelbrechung
$[(C_3 H_7)_2 NH_2]_2 Ir Cl_6$	braunrot	monoklin	Doppelbrechung, schiefe Auslöschung
$[C_4 H_9 NH_3]_2 Ir Cl_6$	„	hexagonal oder rhombisch?	—
i-$[C_4 H_9 NH_3]_2 Ir Cl_6$	rotbraun	rhombisch (Zwillinge)	—

Zusammensetzung der Verbindung	Farbe	Krystallform	Sonstige Bemerkungen
$[C_2H_4N_2H_6]IrCl_6$	schwarz	rhombisch	—
$[C_3H_6N_2H_6]IrCl_6$	fast schwarz	„	—
$[C_5H_5NH]_2IrCl_6$	schwarz; nach dem Trocknen grünlich	monoklin oder rhombisch?	—
a-$[C_5H_4CH_3NH]_2IrCl_6$	rot	?	reflektiert das Licht mit grüner Farbe; Doppelbrechung, gerade Auslöschung.
$[C_9H_7NH]_2IrCl_6$	rot; nach Umkrystallisieren rotbraun	monoklin	schleimig
$[C_6H_5CH_2NH_3]_2IrCl_6$	rot bis rotbraun	hexagonal oder rhombisch?	
$[(C_6H_5CH_2)_2NH_2]_2IrCl_6$	braunrot	rhombisch	
$[C_6H_4CH_2NHC_2H_5H]_2IrCl_6$	rotbraun	rhombisch	

Sämtliche organischen Salze waren stark lichtbrechend.

Für die mir zu Teil gewordene tatkräftige Unterstützung und Förderung bei Anfertigung meiner Arbeit spreche ich auch an dieser Stelle Herrn Professor Dr. A. Gutbier herzlichsten Dank aus.

Lebenslauf.

Ich wurde am 26. August 1886 als Sohn der Gastwirtseheleute Georg und Karolina Lindner (geb. Aichinger) zu Bamberg geboren und im evangelischen Glauben erzogen. In Bamberg besuchte ich auch die Volksschule und von 1896 bis 1902 die Realschule, welch letztere ich mit dem Absolutorialzeugnis verliess. Im Jahre 1902 ging ich an die Industrieschule Nürnberg und absolvierte diese 1904. Vom Wintersemester 1904/05 bis Sommersemester 1907 war ich an der technischen Hochschule München und zwar an der chemischen Abteilung immatrikuliert und bestand dortselbst nach vier Semestern das Diplom-Vorexamen. Im Sommersemester 1907 liess ich mich an der Universität Erlangen immatrikulieren und begann im Sommersemester 1908 die vorliegende wissenschaftliche Arbeit. Im Sommersemester 1909 holte ich das Oberrealschulabsolutorium zu Nürnberg nach.

Fritz Lindner.